

9/08/05

METHODE DE PREPARATION DE CATALYSEURS POUR CATALYSE HETEROGENE PAR IMPREGNATION EN PLUSIEURS ETAPES, CATALYSEURS ET UTILISATION DESDITS CATALYSEURS

5

Domaine de l'invention

L'invention concerne le domaine des catalyseurs à base de β -SiC, pour catalyse hétérogène, et notamment l'imprégnation biphasique de supports à haute surface

10 spécifique avec des précurseurs de phases actives pour former un tel catalyseur.

Etat de la technique

15 Les catalyseurs actuellement utilisés dans les domaines de l'industrie chimique ou pétrochimique, ou dans la dépollution des gaz d'échappement des véhicules à moteur se présentent essentiellement sous forme de grains, d'extrudés, de barillets ou de monolithes pour ne citer que les formes les plus utilisées. Ces matériaux jouent le rôle de support de phase active ou de précurseur de ladite phase active, une phase active 20 étant dans ce dernier cas déposée sur ledit support pour former le catalyseur. Cette phase active est souvent constituée de métaux ou d'oxydes métalliques.

Le dépôt de la phase active sur les supports actuellement utilisés est réalisé au moyen d'une étape d'imprégnation, au cours de laquelle la solution contenant un précurseur de 25 la phase active est déposée de manière homogène sur toute la surface du support. Le plus souvent, ce précurseur est ensuite soumis à un traitement d'activation. Le précurseur en question peut être un sel ou un composé organo-métallique.

La méthode classique d'imprégnation (décrise par exemple dans l'article « Catalyse hétérogène » par D. Cornet, paru dans le traité « Génie et procédé chimiques » de la 30 collection « Techniques de l'Ingénieur », Volume J1, article J 1250, p. 23/24 (septembre

1992)) ne permet pas de contrôle de la localisation précise de la phase active dans le catalyseur.

- Selon l'état de la technique, la solution de précurseur peut être une solution aqueuse ou une solution organique. A titre d'exemple, il est connu d'imprégnier des supports de SiO₂, Al₂O₃, α -SiC (polytype 6H) ou β -SiC (cubique) avec une solution du bis-acétyl-acétonate de palladium (II), Pd(C₅H₇O₂)₂ dans du toluène (voir l'article de C. Méthivier et al., « Pd/SiC Catalysts – Characterization and Catalytic Activity for the Methane Total Oxidation », Journal of Catalysis 173, p. 374-382 (1998)). La demande de brevet WO 99/20390 (Centre National de la Recherche Scientifique) décrit l'imprégnation d'une poudre de Si₃N₄ non poreuse de surface spécifique BET de 8,8 m²/g par une solution de bis-acétyl-acétonate de palladium (II) dans du toluène, ainsi que la fabrication, la caractérisation et l'utilisation du catalyseur ainsi obtenu.
- On a aussi utilisé des composés organiques du métal à l'état pur ou dilué, lorsque ces composés se présentaient à l'état liquide. Tel est le cas du composé (C₃H₇Sn)₂O (voir : D. Roth et al., « Combustion of methane at low temperature over Pd and Pt catalysts supported on Al₂O₃, SnO₂ and Al₂O₃-grafted SnO₂ », paru dans la revue Topics in Catalysis, vol. 16/17, n° 1-4, p. 77 – 82 (2001)). Ce même composé a été utilisé aussi avec des supports de Si₃N₄ sous forme de poudre avec une surface BET de 9 m²/g (voir l'article de C. Méthivier et al., « Pd/Si₃N₄ catalysts : preparation, characterization and catalytic activity for the methane oxidation », Applied Catalysis A : general, vol 182, p. 337-344 (1999)).
- L'article « Exhaust gas catalysts for heavy-duty applications : influence of the Pd particle size and particle size distribution on the combustion of natural gas and biogas » de E. Pocoroba et al., paru dans la revue Topics in Catalysis, vol 16/17, n° 1-4, p. 407-412 (2001) décrit l'imprégnation de monolithes de cordiérite (γ -Al₂O₃) avec une solution aqueuse de Pd(NO₃)₂ ou avec une microémulsion, c'est-à-dire une solution colloïdale contenant des particules de palladium de taille nanométrique, obtenue par

réduction, à l'aide une solution aqueuse d'hydrazine, d'une émulsion formée à partir d'une solution aqueuse de Pd(NO₃)₂ et un surfactant non ionique.

Aucune de ces techniques ne permet le contrôle de la localisation de la phase active
5 par rapport au support, et notamment par rapport aux caractéristiques de porosité du support. De plus, dans le cas où l'on dépose deux ou plusieurs métaux pour former une ou plusieurs phases actives au sein du même catalyseur, les techniques connues ne permettent pas non plus de contrôler la localisation des différentes phases actives les unes par rapport aux autres.

10

Les techniques connues permettant un contrôle de la localisation de la phase active par rapport au support sont à l'heure actuelle peu utilisées. Les méthodes existantes sont de performance assez limitée, puisqu'elles permettent soit de déposer la phase active exclusivement sur la surface externe du support (appelée imprégnation en croûte ou 15 egg-shell, la surface du support étant recouverte par une couche épaisse de phase active), soit de confiner la phase active à l'intérieur de la matrice du support (voir figure 1). Ces méthodes sont décrites dans le livre « Fundamentals of Industrial Catalytic Processes » par F.J. Farrauto et C.H. Bartholomew (paru chez l'éditeur Chapman & Hall), notamment sur les pages 89 à 93. On connaît par ailleurs la méthode 20 d'imprégnation bi-phasique.

Dans le premier cas (imprégnation en croûte, voir figure 1(a)), une concentration importante de phase active est nécessaire afin d'assurer un bon recouvrement de la surface externe du support. Il en résulte une fragilisation du matériau conduisant à une 25 baisse importante de la tenue mécanique de la phase active, en raison des problèmes de frittage et d'attrition. Cela aboutit à une perte progressive de phase active en fonction du temps. De plus, dans ces préparations, le contrôle de la localisation de la phase active est seulement possible par rapport à la matrice macroscopique et non par rapport à la porosité dudit support.

30 Dans le deuxième cas (imprégnation interne, voir figure 1(b)), la localisation particulière de la phase active à l'intérieur de la matrice du support permet d'éviter les

problèmes d'attrition causés par les frottements des supports les uns par rapport aux autres lors des phases de fonctionnement dudit matériau. Cependant, cette localisation impose que les réactifs et les produits de réaction, en phase gaz ou liquide, diffusent à travers la matrice poreuse du support avant d'atteindre la phase active ou de sortir du grain de catalyseur. Il en résulte une efficacité moindre, et ceci surtout dans deux situations : surtout lorsque la vitesse de passage des réactifs est élevée, ainsi que lorsque la réaction globale est sujette à des réactions parallèles ou successives, conduisant à la formation de produits non désirés.

On sait que lors des réactions entre une phase gazeuse contenant les réactifs à transformer et un catalyseur solide, la localisation de la phase active par rapport à la porosité du catalyseur est un facteur très important qui agit à la fois sur le taux de conversion et sur la sélectivité de la réaction. En effet, lorsque la phase active est localisée à l'intérieur de la porosité du support, la conversion et la sélectivité de la réaction peuvent être influencées essentiellement par deux facteurs:

(i) la diffusion des réactifs de la phase gaz vers les sites actifs : Plus la localisation de la phase active est profonde dans le réseau des pores, plus la diffusion des réactifs de la phase active vers les sites actifs limite la vitesse de la réaction et entraîne une baisse de la conversion par rapport à celle attendue en absence des phénomènes de diffusion.

Ce phénomène est accentué lorsque la vitesse de passage des réactifs est élevée.

(ii) la rétro-diffusion des produits des sites actifs vers l'extérieur du support est aussi très sensible à la localisation desdits sites actifs. En effet, plus la porosité est tortueuse, plus les réactions secondaires vont avoir lieu lors de la rétro-diffusion des produits vers la surface externe et entraînant ainsi une baisse sensible de la sélectivité globale de la réaction.

Le problème que la présente invention cherche à résoudre est de présenter un nouveau catalyseur en β -SiC comprenant un support et au moins une phase active à localisation contrôlée, dans lequel l'influence des phénomènes de diffusion des réactifs vers les sites actifs et de rétro-diffusion des produits vers la surface du catalyseur sur la

cinétique de la réaction exploitée à l'aide dudit catalyseur est moins élevée que dans le cas des catalyseurs connus.

Objet de l'invention

5

Le premier objet de la présente invention est un procédé d'imprégnation d'un support en β -SiC ayant une surface spécifique, déterminée par la méthode BET d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide selon la norme NF X 11-621, au moins égale à 1 m^2/g et comportant comportant des macropores d'une taille comprise entre 0,05 et 10 10 μm , et optionnellement en plus des mesopores d'une taille comprise entre 4 et 40 nm, ledit procédé comportant au moins les étapes suivantes :

- (a) une première étape d'imprégnation au cours de laquelle on imprègne au moins une fois ledit support par un agent polaire A,
- (b) une deuxième étape d'imprégnation au cours de laquelle on imprègne au moins une fois ledit support par un agent B moins polaire que l'agent A,
15 et dans lequel procédé parmi lesdits agents A et B, au moins l'agent B comporte au moins un précurseur de phase active.

Le précurseur de phase active, préférentiellement un composé métallique, peut être 20 sélectionné dans le groupe composé des éléments Fe, Ni, Co, Cu, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir. Ledit précurseur peut être choisi avantageusement parmi les sels et les composés organo-métalliques desdits éléments.

Encore un autre objet de la présente invention est le catalyseur susceptible d'être 25 obtenu par ledit procédé de préparation d'un catalyseur.

Encore un autre objet de la présente invention est l'utilisation du catalyseur obtenu par ledit procédé pour catalyser des réactions chimiques, telles que l'oxydation du méthane ou d'autres hydrocarbures, ou l'oxydation du monoxyde de carbone.

Description des figures

La figure 1 montre de façon schématique deux profils de la localisation macroscopique de la phase active par rapport au support dans des catalyseurs selon l'état de la technique.

(a) : dépôt en croûte, (b) : dépôt au centre, (c) : dépôt uniforme.

La figure 2 montre de façon schématique la localisation de la phase active dans un catalyseur.

(a) Catalyseur selon l'état de la technique, imprégné par la méthode classique.

La phase active se trouve sur les zones hydrophiles (à l'intérieur des pores).

(b) Catalyseur selon l'invention, comportant un support aux propriétés hydrophile / hydrophobe, imprégné par la méthode d'imprégnation bi-phrasique. La phase active se trouve sur les zones hydrophobes (à l'extérieur des pores).

La figure 3 montre la conversion de CH₄ en CO₂ en fonction de la température de réaction pour une vitesse spatiale horaire de 15 000 h⁻¹ sur les catalyseurs Pd(0)/β-SiC préparés par imprégnation classique (points noirs) et biphasique (cercles ouverts).

20

La figure 4 montre un agrandissement de la figure 3 mettant en évidence les températures de demi-conversion.

La figure 5 montre la conversion de CH₄ en CO₂ en fonction de la température de réaction pour une vitesse spatiale horaire de 40 000 h⁻¹ sur les catalyseurs Pd(0)/β-SiC préparés par imprégnation classique (points noirs) et biphasique (cercles ouverts).

La figure 6 montre un agrandissement de la figure 5 mettant en évidence les températures de demi-conversion.

La figure 7 montre la conversion de CH₄ en CO₂ en fonction de la température de réaction pour une vitesse spatiale horaire de 200 000 h⁻¹ sur les catalyseurs Pd(0)/β-SiC préparés par imprégnation classique (points noirs) et biphasique (cercles ouverts).

La figure 8 montre un agrandissement de la figure 7 mettant en évidence les 5 températures de demi-conversion.

La figure 9 montre la distribution de la taille de macropores dans deux supports de β-SiC qui conviennent à la réalisation de l'invention.

Description de l'invention

10

Dans le cadre de la présente invention, le problème posé est résolu à l'aide d'une méthode d'imprégnation appelée "imprégnation bi-phrasique". Cette méthode d'imprégnation, dont le principe est décrit dans les documents US 5,700,753, EP 133 108 A1, EP 623 387 A, WO 00/67902 et WO 00/29107, consiste à saturer d'une 15 manière sélective, par un choix judicieux de l'agent, soit les zones hydrophiles soit les zones hydrophobes du support afin de pouvoir déposer sélectivement et ainsi localiser le composé précurseur formant la phase active, soit sur les zones hydrophobes, soit sur les zones hydrophiles en fonction de la réaction visée. La méthode permet ainsi le contrôle de la localisation de la phase active d'une manière microscopique par rapport à la 20 matrice du support et non classiquement de manière macroscopique comme décrit ci-dessus.

On entend ici par « agent polaire » une molécule possédant un moment dipolaire permanent. Un agent X est moins polaire qu'un agent Y, si le moment dipolaire permanent de l'agent X est supérieur à celui de l'agent Y. A titre d'exemple, l'eau est 25 un agent polaire, et le toluène est un agent moins polaire que l'eau.

La présente invention s'applique aux catalyseurs fabriqués sur un support en β-SiC possédant deux fonctions distinctes de surface : hydrophobe et hydrophile. Tout support de catalyseur en β-SiC présentant ces deux fonctions peut convenir, à condition de 30 présenter une porosité et une surface spécifique, déterminée par la méthode BET d'adsorption d'azote, suffisantes, c'est-à-dire au moins 1 m²/g, et préférentiellement au

moins 2 m²/g. Avantageusement, le support présente une surface spécifique comprise entre 1 et 100 m²/g. On préfère les supports ayant une surface spécifique supérieure à 10 m²/g, et préférentiellement supérieure à 20 m²/g. Cette surface spécifique est due à la présence de pores. On distingue trois types de pores : les micropores d'une taille moyenne typiquement inférieure à 4 nm, les mesopores d'une taille typiquement comprise entre 4 et 50 nm, et les macropores, qui peuvent former des réseaux, et dont le diamètre est typiquement supérieur à 50 nm. Dans le cadre de la présente invention, on préfère des supports dont la porosité totale, mesurée par l'adsorption d'azote, est essentiellement constituée de mésopores entre 4 et 40 nm et d'un système macroporeux avec un diamètre moyen compris entre 0,05 et 100 µm, préférentiellement entre 0,05 et 10 µm, et encore plus préférentiellement entre 0,05 et 1 µm. La distribution de la taille des pores est mise en évidence par pénétration de mercure. Les pores peuvent aussi être directement observé par microscopie électronique à balayage. Avantageusement, la distribution de la taille des macropores se situe entre 0,06 et 0,4 µm, et encore plus préférentiellement entre 0,06 et 0,2 µm.

Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, on utilise un carbure de silicium en β-SiC sous forme d'extrudés ou de billes qui est préparé en faisant appel à l'une quelconque des techniques de synthèse décrites dans les demandes de brevets EP 20 0 313 480 A, EP 0 440 569 A, EP 0 511 919 A, EP 0 543 751 A et EP 0 543 752 A.

La surface du carbure de silicium (β-SiC) préparé selon l'une des références indiquées ci-dessus est constituée de deux types de zones de nature réactive différente. Une première sorte de zone, de nature hydrophobe, constitue la surface externe du solide et garnit la surface interne des macropores. Ces zones sont essentiellement constituées par des plans de bas indices de Miller, stables et présentant une très faible réactivité vis-à-vis de l'oxygène de l'air. En présence de solvants organiques, le mouillage est réalisé essentiellement sur ces zones hydrophobes. La deuxième sorte de zone est de nature hydrophile et concerne essentiellement les parois internes des mesopores du solide. Ces zones sont constituées de plans atomiques à hauts indices de Miller, et de ce fait riches en défauts de structure. La présence de défauts, à forte réactivité envers les phénomènes d'oxydation—et—d'adsorption mettant en jeu des

éléments extérieurs, conduit à l'incorporation en surface des parois internes des pores d'une forte proportion d'oxygène. En présence de solvants aqueux, ces derniers recouvrent préférentiellement ces zones hydrophiles. L'utilisation de la technique de bi-imprégnation permet donc de neutraliser ces mesopores pour le dépôt d'une phase active dans les macropores, ou bien de déposer d'abord une phase active dans les mesopores et puis une autre phase active dans les macropores du β -SiC. Le premier objectif peut être atteint dans un mode de réalisation particulier par un traitement thermique préalable de support sous gaz inerte, qui a pour effet de diminuer la mesoporosité.

10

On donne ci-dessous une description détaillée du mode d'imprégnation bi-phrasique. Le support tel que décrit ci-dessus est imprégné comme décrit ci-dessous, en jouant sur ses propriétés hydrophobe et hydrophile, afin de pouvoir modifier et contrôler la localisation de la phase active par rapport au réseau des pores, afin d'améliorer l'accès des réactifs aux sites actifs et afin de garder le même rendement de réaction tout en diminuant le temps de séjour des réactifs et la porosité du support.

Le mode d'imprégnation biphasique consiste en deux étapes d'imprégnation successives, la première à l'aide d'un agent polaire A (tel que de l'eau), la seconde à l'aide d'un agent B moins polaire que l'agent A, et notamment d'un liquide organique apolaire. Dans les deux étapes, les agents peuvent être avantageusement des liquides. Lesdits liquides peuvent être des solutions, et peuvent notamment contenir des sels métalliques.

Dans un mode de réalisation préféré, la première étape d'imprégnation consiste à mouiller le support en β -SiC avec de l'eau (préférentiellement de l'eau déminéralisée ou distillée). Dans une réalisation particulièrement avantageuse de l'invention, le volume d'eau est égal ou légèrement supérieur au volume poreux total du solide. Cette opération permet de saturer complètement les zones hydrophiles de la surface du solide qui sont essentiellement localisées à l'intérieur des pores du matériau. L'eau reste ainsi piégée à l'intérieur des pores laissant libre les zones hydrophobes qui constituent la surface externe du solide.

Dans un autre mode de réalisation, on utilise lors de cette première étape d'imprégnation un liquide polaire contenant un ou plusieurs composés solubles. Ledit composé soluble peut être un composé métallique. Ledit composé métallique peut jouer le rôle de phase active ou de précurseur de phase active.

- 5 Après cette première étape d'imprégnation par le liquide polaire, le solide imprégné est séché superficiellement, afin d'éliminer l'humidité de la surface externe du corps, tout en gardant le liquide dans les pores. A titre d'exemple, une température de 50 °C à pression normale convient pour un liquide aqueux ; les conditions précises (température et durée) pour un support donné peuvent être déterminées facilement à l'aide de
10 simples expériences de routine.

Dans une deuxième étape d'imprégnation, on dépose sur le solide, de préférence dans une solution organique essentiellement apolaire, au moins un précurseur de la phase active. On entend par « précurseur de la phase active » un composé d'un métal, typiquement un sel d'un métal ou un composé organo-métallique, qui forme, après un
15 traitement de calcination suivi éventuellement d'autres traitements tels qu'une réduction, la phase active du catalyseur. Il est souhaitable de sélectionner le solvant de façon à ce que l'affinité du solvant organique avec les zones hydrophobes permette un mouillage parfait de ces dernières, tandis que l'intérieur des pores reste inaccessible en raison de la présence de l'eau imprégnée auparavant. En effet, dû aux interactions fortes
20 existant entre la surface interne des pores du solide (hydrophile) et l'eau piégée dans ceux-ci, l'évaporation de cette dernière lors du séchage est fortement freinée, et l'eau pré-imprégnée constitue de ce fait une barrière de protection des zones hydrophiles. Dans certains cas, on peut utiliser comme précurseur de phase active des composés organo-métalliques liquides à l'état pur.

25

Dans une première étape d'activation, le support imprégné est ensuite séché, par exemple sous air à température ambiante puis à une température avantageusement comprise entre 100°C et 200°C dans une étuve afin de vaporiser le solvant organique. Le solide séché est calciné sous air à une température typiquement comprise entre 200
30 °C et 500 °C et plus préférablement entre 300 °C et 400 °C pendant une période qui

dépend de la charge du four, des caractéristiques du solvant et de celles du support, afin de décomposer le précurseur de la phase active en son oxyde métallique correspondant.

Le solide calciné peut être utilisé tel quel en tant que catalyseur. En fonction des utilisations ultérieures, il peut être soumis également à une deuxième étape, optionnelle,

5 d'activation, qui est avantageusement un traitement sous gaz réactif, et préférentiellement une réduction. Lors de cette deuxième étape d'activation, l'oxyde peut être soit réduit sous un flux d'hydrogène H₂ pour l'obtention du métal correspondant, soit traité avec d'autres gaz afin d'obtenir la phase active désirée. La phase active ainsi obtenue est localisée essentiellement sur les surfaces constituées des
10 zones hydrophobes du support, i.e. les surfaces à l'extérieur des pores.

En tenant compte de la localisation spécifique des zones hydrophobes et hydrophiles dans le support à base de carbure de silicium, à savoir respectivement à l'extérieur et à l'intérieur des pores du support, la localisation de la phase active peut être schématisée par rapport à la porosité du support comme indiqué sur la figure 2.

15

On décrit ci-dessous les principales caractéristiques du catalyseur obtenu, ainsi que ses domaines d'applications. Dans le cadre de la présente invention, la phase active peut être constituée de n'importe quel métal possédant un sel soluble dans un solvant peu polaire, ou encore un composé organo-métallique suffisamment stable. Parmi ces
20 métaux, on peut citer notamment : Co, Ni, Fe, Cu, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir. La concentration de ladite phase active peut être comprise dans une fourchette relativement large de la dizaine de ppm (part par million, par rapport à la masse) jusqu'à plusieurs dizaines de pourcents (par rapport à la masse), en fonction de la réaction visée. Avantageusement, elle est comprise entre 0,1 et 5 % par rapport à la masse du catalyseur.

25

Une autre variante mettant à profit l'avantage qu'offre cette méthode d'imprégnation concerne le dépôt de deux composés différents sur le même support en utilisant pour chacune d'elles un solvant de polarité adéquate et permettant ainsi un contrôle précis de leur localisation respective. La méthode d'imprégnation bi-phasique décrite peut 30 également s'appliquer pour déposer successivement deux composés formant chacun une

phase active, utilisées séparément en raison de leurs propriétés catalytiques différentes et particulières, mais localisées sur un même support.

Le catalyseur ainsi préparé peut être utilisé sous différentes conditions et dans divers milieux réactionnels. Plus particulièrement, il peut être utilisé pour les réactions ayant une vitesse de passage de réactifs très rapide, i.e. pour la dépollution des gaz d'échappement des véhicules à moteur, ou pour les réactions où la sélectivité globale pourrait être affectée par des réactions secondaires entre les produits et un des réactifs en excès, lors de la diffusion des produits depuis les sites actifs vers la surface externe du support.

La présente invention présente de nombreux avantages :

Tout d'abord, l'accessibilité améliorée des sites actifs pour les réactifs en phase gazeuse ou en phase liquide permet une augmentation sensible du rendement global de la réaction. En effet, lorsque la phase active est déposée directement sur la surface externe du support ou dans une macroporosité, l'accessibilité des sites actifs pour les réactifs en phase gaz ou liquide peut être augmentée d'une manière considérable ; cela augmente le rendement de la réaction.

20

Puis, le temps de séjour extrêmement court entre la phase active et les réactifs ainsi que les produits de réaction permet de diminuer d'une manière sensible la formation des produits secondaires. En effet, lorsque l'un des réactifs est en excès et peut réagir de nouveau avec un des produits formés au cours de la réaction, la durée de migration des produits à travers la porosité du support pour atteindre la phase gaz ou liquide, ou plus généralement s'échapper du grain de catalyseur, peut être un facteur très important dans la sélectivité globale de la réaction.

30 Puis, le fait de localiser la phase active sur une zone hydrophobe possède un avantage certain lorsque l'un des produits de la réaction est de l'eau. L'eau peut induire des modifications-indésirables à la phase active en raison de son caractère oxydant. En

effet, lorsque la phase active est localisée sur les zones hydrophiles, l'eau formée peut s'adsorber sur les sites actifs du catalyseur et oxyder ce dernier, tandis que l'adsorption d'eau est évitée lorsque la phase active est localisée sur les zones hydrophobes. Cet avantage est également significatif lorsque la réaction s'effectue en présence d'eau ou 5 de tout autre solvant interagissant fortement avec les zones hydrophiles et possédant des propriétés oxydantes dans le milieu réactionnel.

Et finalement, la méthode de dépôt selon l'invention permet également de diminuer d'une manière considérable la teneur de la phase active nécessaire par rapport à celle utilisée dans les imprégnations en croûte. De ce fait, la perte de la phase active, qui peut 10 avoir lieu soit par frittage, soit par attrition durant l'imprégnation ou plus généralement durant la ou les phases de préparation ou d'activation du catalyseur ainsi que durant le test catalytique, est considérablement réduite ; cela augmente la durée de vie du catalyseur.

15 Les catalyseurs préparés dans le cadre de la présente invention allient les avantages acquis sur les supports macroscopiques classiques et ceux d'une meilleure accessibilité des réactifs aux sites actifs et d'une meilleure évacuation des produits. Ils permettant ainsi un gain non négligeable des rendements des différentes réactions tout en maintenant une dispersion maximale de la phase active pour ne pas nuire au rendement 20 global de la réaction. Le mode d'exécution préféré utilisant des supports en extrudés, billes ou pastilles de β -SiC permet en plus de bénéficier des avantages spécifiques associés à ce type de supports.

Le catalyseur selon l'invention peut être utilisé dans divers domaines, tels que 25 l'industrie chimique ou pétrochimique. A titre d'exemple, il peut catalyser l'oxydation du méthane ou l'oxydation du monoxyde de carbone. Il peut être utilisé également dans les réactions de dépollution des gaz d'échappement de moteurs à combustion interne (notamment ceux fonctionnant avec des carburants liquides tels que l'essence ou le gasoil) où il permet d'obtenir un meilleur rendement, grâce à un temps de contact très 30 court, et une très bonne accessibilité des sites actifs du catalyseur par les réactifs.

Pour compléter la description précédente, on donne ci-après, à titre non limitatif, une série d'exemples illustrant l'invention.

Exemples

5

Exemple 1: Préparation du catalyseur par imprégnation biphasique

Cet exemple illustre d'une manière détaillée l'imprégnation d'une phase active à base de platine par la méthode d'imprégnation bi-phrasique sur un support à base 10 d'extrudés de carbure de silicium (β -SiC).

Dans une première étape, le support à base d'extrudés de carbure de silicium β -SiC est préalablement imprégné avec une solution d'eau distillée dont le volume est égal au volume poreux du support, afin de bloquer l'entrée des pores du solide. 5 g de carbure de silicium (surface spécifique BET 25 m²/g) sont donc dans un premier temps pré-15 imprégnés avec 3 mL d'eau distillée et puis séchés pendant 5 minutes à 50 °C. Le matériau est dans une deuxième étape imprégné selon la méthode de la goutte par une solution de bis-acétylacétonate de platine dans du toluène (solvant apolaire) à raison de 2 % en poids de platine par rapport au support carbure de silicium (soit 0,196 g 20 d'acétylacétonate, correspondant à 0,100 g de Pt, dans 3 mL de toluène). Dans une troisième étape, le solide obtenu est séché à l'air à température ambiante puis à 150 °C 25 dans une étuve pendant 2 heures. Il est calciné ensuite sous air à 350 °C pendant 2 heures afin de transformer le sel de platine en son oxyde correspondant, puis réduit à 400°C sous flux d'hydrogène pendant 2 heures pour former le platine métallique. Le platine métallique Pt se trouve alors localisé à l'extérieur des pores du carbure de silicium.

Exemple 2: Utilisation du catalyseur obtenu par imprégnation biphasique

Cet exemple illustre dans le cas de l'oxydation totale du méthane en dioxyde de 30 carbone l'influence du mode d'imprégnation, à savoir purement aqueux pour localiser la

phase active dans les pores du support, et bi-phasique pour localiser ladite phase active à l'extérieur de la mésoporosité du support.

Deux catalyseurs à base de palladium métal supporté sur grains de carbure de silicium (β -SiC, grains de diamètre compris entre 0.4 mm et 1 mm, surface spécifique

- 5 $25 \text{ m}^2/\text{g}$) sont préparés avec une teneur en palladium métal de 1 % en masse du support carbure de silicium : pour l'un des deux catalyseurs, on utilise la méthode d'imprégnation purement aqueuse selon l'état de la technique, tandis que pour l'autre, on utilise la méthode d'imprégnation bi-phasique selon l'invention.

- 10 L'imprégnation purement aqueuse est réalisée en imprégnant les grains de carbure de silicium (β -SiC) avec une solution aqueuse de $\text{Pd}^{II}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Après séchage sous air à température ambiante, le solide est placé à l'étuve à 100 °C pendant 2 heures. Le solide séché est ensuite calciné sous air à 350 °C pendant 2 heures afin de former l'oxyde de palladium PdO . Le catalyseur palladium métal supporté sur carbure de silicium est
15 obtenu par réduction de son homologue oxyde à 400 °C sous hydrogène pendant 2 heures. Cette imprégnation purement aqueuse conduit à l'obtention de la phase palladium $\text{Pd}^{(0)}$ localisée dans la porosité du support à base de carbure de silicium.

- 20 L'imprégnation bi-phasique du support carbure de silicium (β -SiC) est réalisée en imprégnant tout d'abord le support avec une solution aqueuse d'un volume égal au volume poreux dudit support. Après séchage à 50 °C pendant 5 minutes, 1 % en masse de palladium est alors déposé sur le support sous forme d'acétylacétonate de palladium ($\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4\text{Pd}$) dans du toluène. Le matériau est ensuite soumis aux mêmes traitements que le catalyseur préparé par imprégnation aqueuse traditionnelle. L'oxyde de
25 palladium est alors réduit en palladium métallique par traitement thermique sous hydrogène à 400 °C pendant 2 heures. Les particules de palladium métallique sont alors localisées à l'extérieur des pores du carbure de silicium.

- 30 La réaction d'oxydation totale du méthane en dioxyde de carbone sur les deux catalyseurs dont les modes de préparation sont détaillées ci-dessus est réalisée dans les conditions réactionnelles reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1 :

Conditions réactionnelles de la réaction d'oxydation totale du méthane en dioxyde de carbone sur catalyseurs palladium (0) supportés sur grains de carbure de silicium.

5

Concentration de méthane :	1 % volume		
Flux de méthane :	3 mL/min		
Concentration d'oxygène :	4 % en volume		
Flux d'oxygène :	12,0 mL/min		
Concentration d'Hélium :	95 % en volume		
Flux d'Hélium :	285 mL/min		
Flux total :	300 mL/min		
Rampe de montée en température (de 20 °C à 700 °C) :	2 °C/min		
Masse de catalyseur utilisée :	750 mg	280 mg	56 mg
Volume de catalyseur utilisé :	1,2 mL	0,45 mL	0,09 mL
Vitesse spatiale volumique horaire :	15000 h ⁻¹	40000 h ⁻¹	200000 h ⁻¹

La vitesse spatiale volumique horaire (en anglais « gaz hourly space velocity ») est définie comme étant le rapport entre le flux total et le volume de catalyseur.

- 10 L'influence du mode d'imprégnation de la phase active lors de la préparation du catalyseur sur l'activité catalytique en combustion du méthane est reportée sur la Figure 3. Le Tableau 2 montre les températures de demi-conversion obtenues sur les deux catalyseurs en fonction de la vitesse spatiale volumique horaire du flux contenant le méthane et l'oxygène à raison de respectivement 1 % et 4 % en volume. A faible vitesse 15 spatiale volumique horaire (15000 h⁻¹), la température de demi-conversion sur le catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation bi-phrasique est de 300 °C comparée à 316 °C sur le catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation classique. Cette différence s'accentue lorsque la vitesse spatiale volumique horaire augmente, et l'écart de température est de 23 °C pour une vitesse spatiale de 40000 h⁻¹. Cet écart de

température atteint 57 °C lorsque l'oxydation totale du méthane est réalisée à très forte vitesse spatiale volumique horaire, à savoir 200000 h⁻¹.

Tableau 2 :

5 Températures de demi-conversion obtenues selon le mode d'imprégnation du catalyseur en fonction de la vitesse spatiale volumique horaire de la réaction.

Vitesse spatiale volumique horaire	Température de demi-conversion		
	Imprégnation aqueuse	Imprégnation bi-phasiq	Différence
15000 h ⁻¹	316 °C	300 °C	16 °C
40000 h ⁻¹	348 °C	325 °C	23 °C
200000 h ⁻¹	402 °C	345 °C	57 °C

On note que le catalyseur préparé par imprégnation bi-phasiq selon l'invention
10 présente une meilleure performance, c'est-à-dire une température de demi-conversion significativement plus basse que le catalyseur préparé par imprégnation aqueuse monophasique selon l'état de la technique. Cette performance améliorée du catalyseur selon l'invention préparé par imprégnation bi-phasiq peut être attribuée à la présence du palladium sur la surface externe du support ; le palladium, qui forme la phase active
15 du catalyseur, présente ainsi une meilleure accessibilité vis-à-vis du réactif à transformer. La localisation de la phase active en dehors de la porosité du support carbure de silicium permet ainsi de réduire considérablement les phénomènes de diffusion et d'obtenir à températures identiques des conversions de CH₄ supérieures à celles obtenues avec un catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation classique
20 purement aqueuse.

Exemple 3 : Caractérisation des macropores dans un support en β -SiC

Cet exemple montre la distribution des macropores dans deux supports de β -SiC qui conviennent bien à la réalisation de l'invention, voir la figure 9. Il s'agit d'extrudés en

- 5 β -SiC. Le support Z1 a été fabriqué à partir de Si + C + résine, le support Z2 avec un ajout de éthanol. On constate que le support Z1 a une distribution centrée autour d'environ 0,06 μm , alors que le support Z2 a une distribution centrée autour d'environ 0,11 μm .

Revendications

1. Utilisation d'un catalyseur pour catalyse hétérogène comportant un support en β -SiC et au moins une phase active, ledit catalyseur étant susceptible d'être obtenu par un procédé comportant au moins les étapes suivantes :
 - (a) l'imprégnation dudit support ayant une surface spécifique, déterminée par la méthode BET d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide selon la norme NF X 11-621, au moins égale à $1 \text{ m}^2/\text{g}$, avec au moins un précurseur de phase active, ladite imprégnation étant effectuée par un procédé d'imprégnation comportant au moins une première étape d'imprégnation au cours de laquelle on imprègne au moins une fois ledit support par un agent polaire A, et une deuxième étape d'imprégnation au cours de laquelle on imprègne au moins une fois ledit support par un agent B moins polaire que l'agent A, sachant qu'au moins l'agent B comporte un précurseur de phase active,
 - (b) la décomposition thermique dudit précurseur,
ladite utilisation étant une utilisation pour catalyser des réactions chimiques sélectionnées parmi l'oxydation du méthane ou d'autres hydrocarbures, l'oxydation du monoxyde de carbone, ou une utilisation pour catalyser la dépollution de gaz d'échappement de moteurs à combustion interne.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit précurseur de phase active est un composé métallique.
- 25 3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que le métal contenu dans ledit composé métallique de l'agent A et ou de l'agent B est sélectionné dans le groupe composé des éléments Fe, Ni, Co, Cu, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir.
4. Utilisation selon la revendication 2 ou 3, caractérisée en ce que ledit composé métallique contenu dans lesdits agents est soit un sel dissout dans un solvant, soit 30 un composé organo-métallique.

5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que ledit composé organo-métallique est soit dissout dans un solvant, soit utilisé à l'état pur.
6. Utilisation selon une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit support se présente sous forme de billes, fibres, tubes, filaments, feutres, extrudés, mousses, monolithes ou pastilles.
5
7. Utilisation selon une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ledit support a une surface spécifique BET supérieure à $2 \text{ m}^2/\text{g}$, plus préférentiellement supérieure à $10 \text{ m}^2/\text{g}$ et encore plus préférentiellement supérieure à $20 \text{ m}^2/\text{g}$.
10
8. Utilisation selon une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que ledit support possède une surface spécifique BET comprise entre $1 \text{ m}^2/\text{g}$ et $100 \text{ m}^2/\text{g}$.
15
9. Utilisation selon une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ledit support comporte des macropores d'une taille comprise entre $0,05$ et $10 \mu\text{m}$, et optionnellement en plus des mesopores d'une taille comprise entre 4 et 40 nm .
20
10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisé en ce que lesdites macropores ont une taille comprise entre $0,05$ et $1 \mu\text{m}$.
11. Utilisation selon une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le maximum de la distribution de la taille desdites macropores se situe entre $0,06$ et $0,4 \mu\text{m}$, et de préférentiellement entre $0,06$ et $0,2 \mu\text{m}$.
25
12. Utilisation selon une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le procédé d'imprégnation (a) comporte en plus au moins une étape de séchage après la première et / ou après la deuxième étape d'imprégnation.
30

13. Utilisation selon une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que le procédé d'imprégnation (a) comporte en plus au moins un traitement préalable du support qui introduit sur la surface dudit support des fonctions hydrophobes et / ou hydrophiles.

5

14. Utilisation selon une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que ledit précurseur forme, lors de sa décomposition thermique, au moins partiellement un oxyde métallique.

10 15. Utilisation selon la revendication 14, caractérisée en ce que la décomposition thermique dudit précurseur est suivie d'un traitement sous un gaz réactif.

16. Utilisation selon la revendication 14 ou 15, caractérisée en ce que le dit traitement sous un gaz réactif est un traitement de réduction.

15

17. Utilisation selon la revendication 16, caractérisée en ce que ledit traitement de réduction a été effectué dans une atmosphère contenant de l'hydrogène H₂.

20

18. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisée en ce que le support séché à l'issue de la dernière étape d'imprégnation est calciné à l'air à une température comprise entre 200 °C et 500 °C, et préférentiellement entre 300 °C et 400 °C.

25

19. Procédé d'imprégnation d'un support en β-SiC ayant une surface spécifique, déterminée par la méthode BET d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide selon la norme NF X 11-621, au moins égale à 1 m²/g et comportant comportant des macropores d'une taille comprise entre 0,05 et 10 µm, et optionnellement en plus des mesopores d'une taille comprise entre 4 et 40 nm, ledit procédé comportant au moins les étapes suivantes :

30

(c) une première étape d'imprégnation au cours de laquelle on imprègne au moins une fois ledit support par un agent polaire A,

(d) une deuxième étape d'imprégnation au cours de laquelle on imprègne au moins une fois ledit support par un agent B moins polaire que l'agent A, et dans lequel procédé parmi lesdits agents A et B, au moins l'agent B comporte au moins un précurseur de phase active.

5

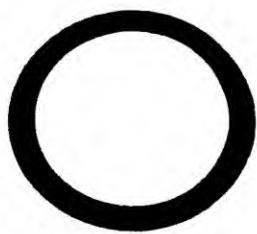
20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que ledit support a une surface spécifique d'au moins $10 \text{ m}^2/\text{g}$.
21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que la taille moyenne desdites macropores dudit support est comprise entre 0,05 et 1 μm .
10
22. Procédé selon une des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que le maximum de la distribution de la taille desdites macropores se situe entre 0,06 et 0,4 μm , et de préférentiellement entre 0,06 et 0,2 μm .
- 15
23. Produit susceptible d'être obtenu à partir du procédé selon une des revendications 19 à 22.

10/520524

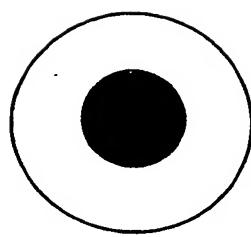
WO 2004/007074

PCT/FR2003/002101

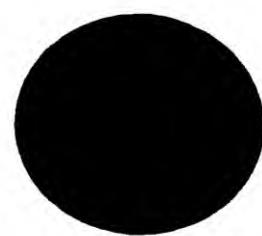
1/9



(a)



(b)



(c)

Figure 1

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10/520524

WO 2004/007074

PCT/FR2003/002101

2/9

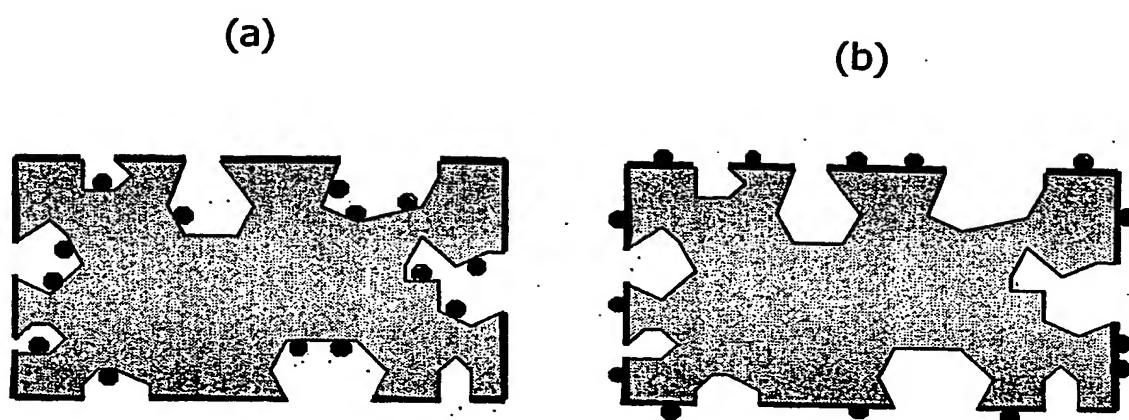


Figure 2

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3 / 9

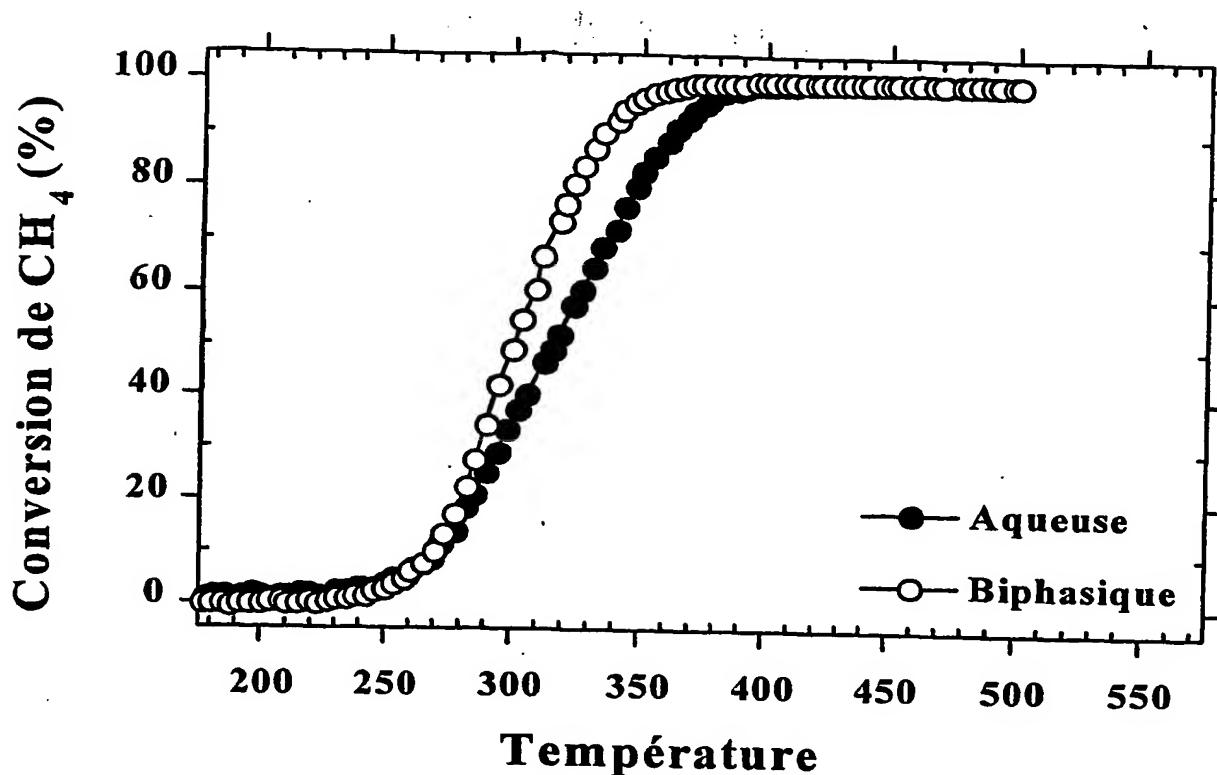


Figure 3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

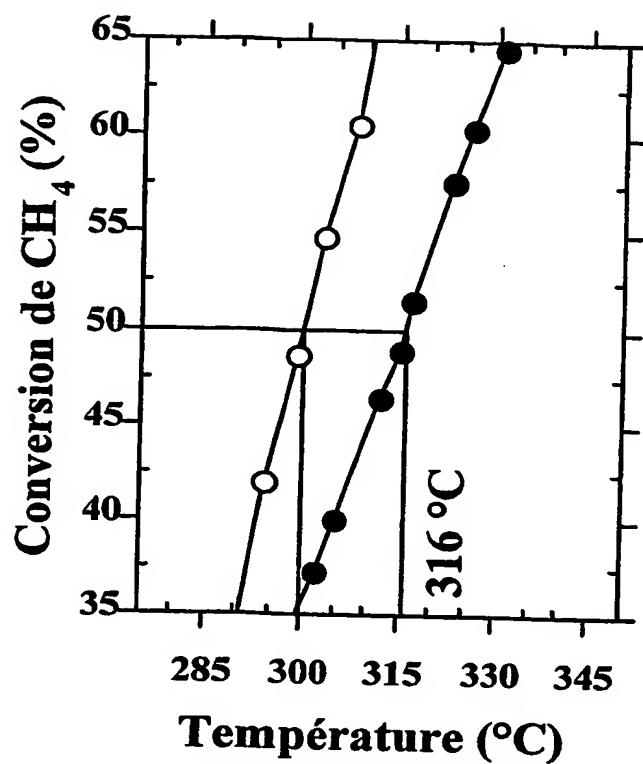


Figure 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

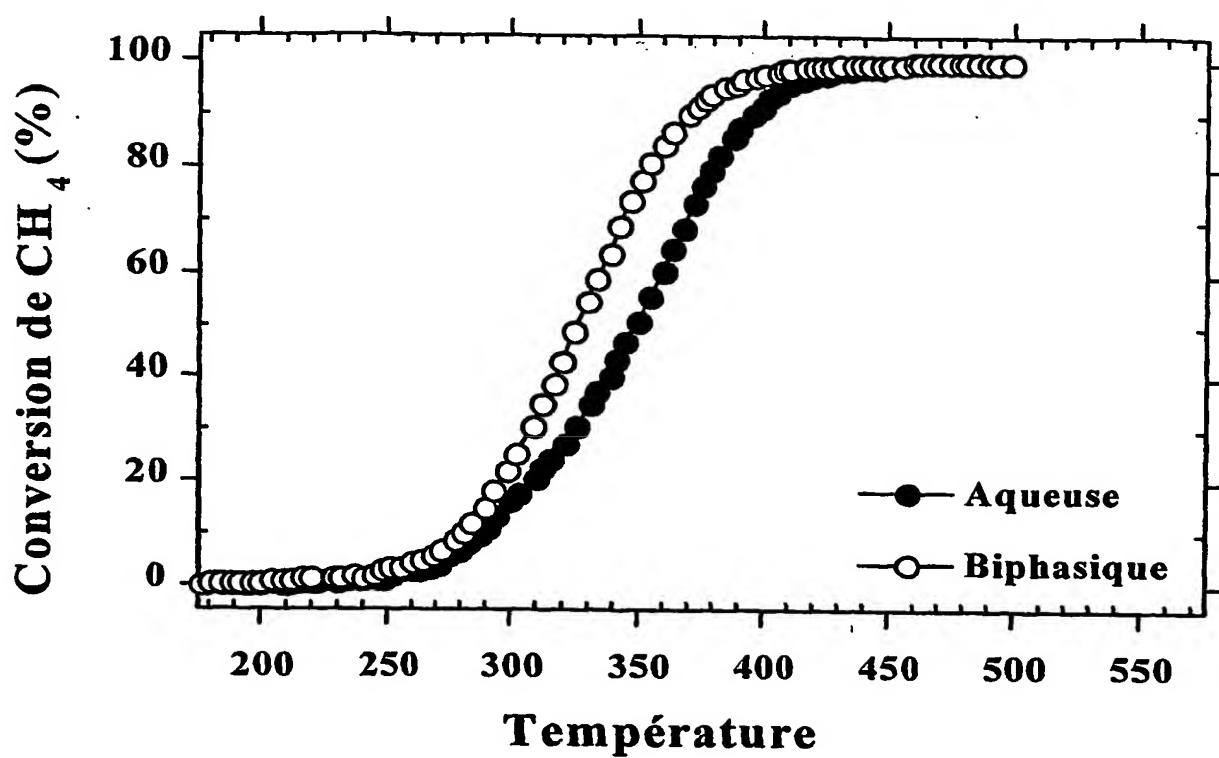


Figure 5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

6 / 9

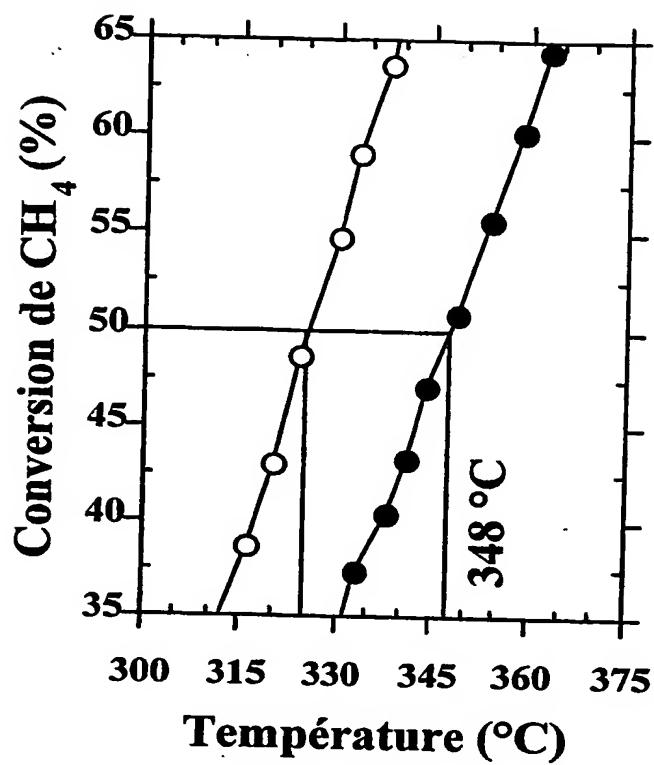


Figure 6

THIS PAGE BLANK (USPTO)

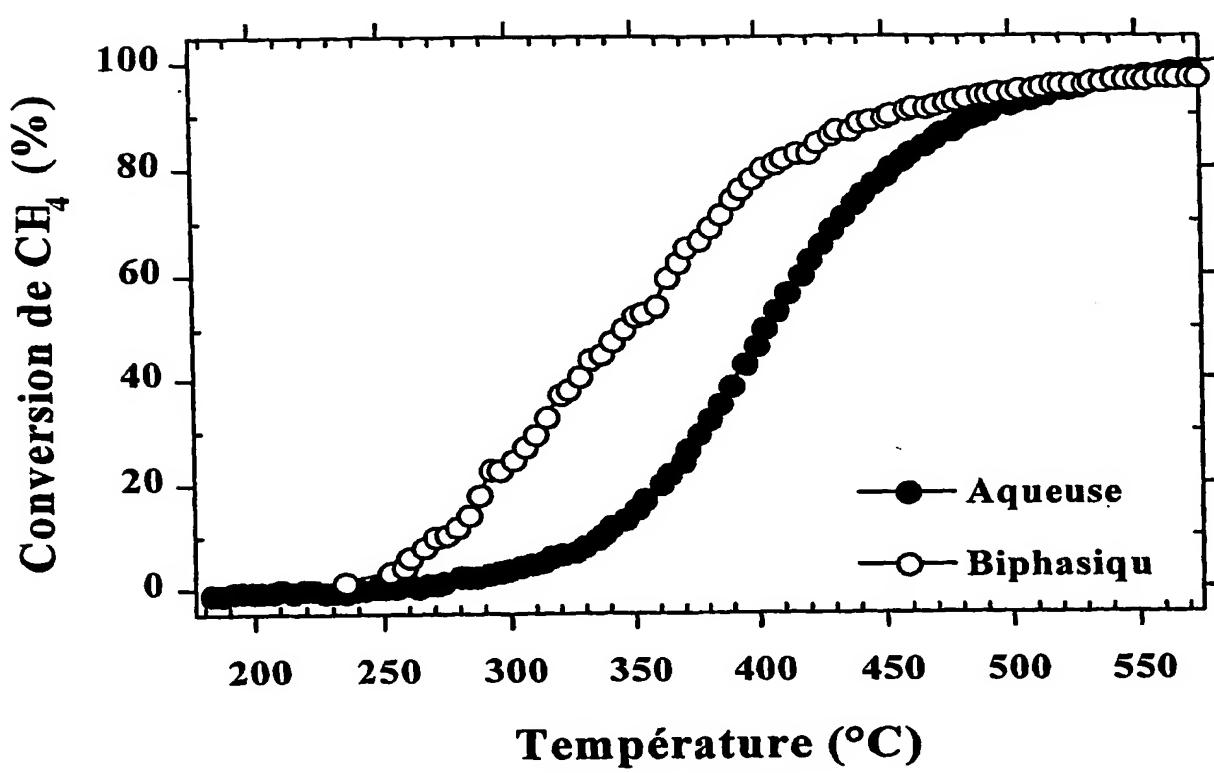


Figure 7

THIS PAGE BLANK (USPTO)

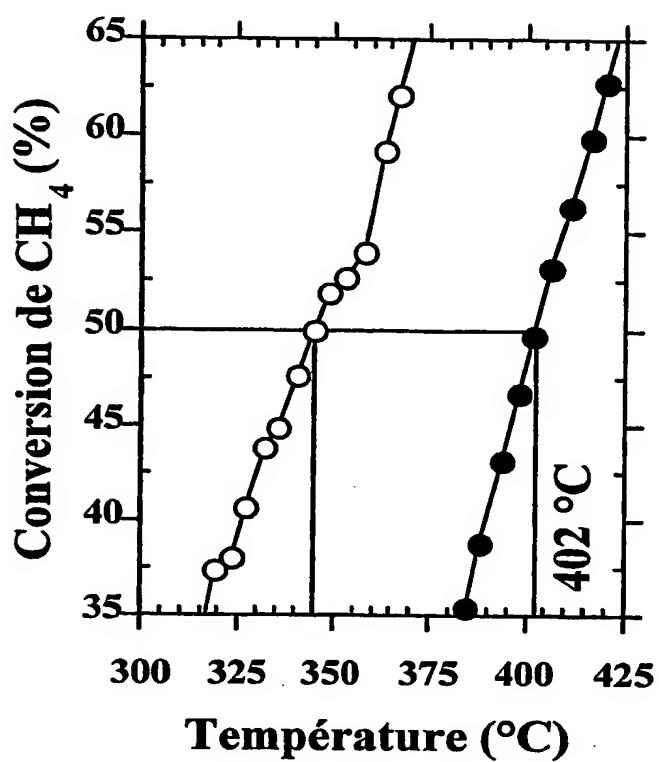
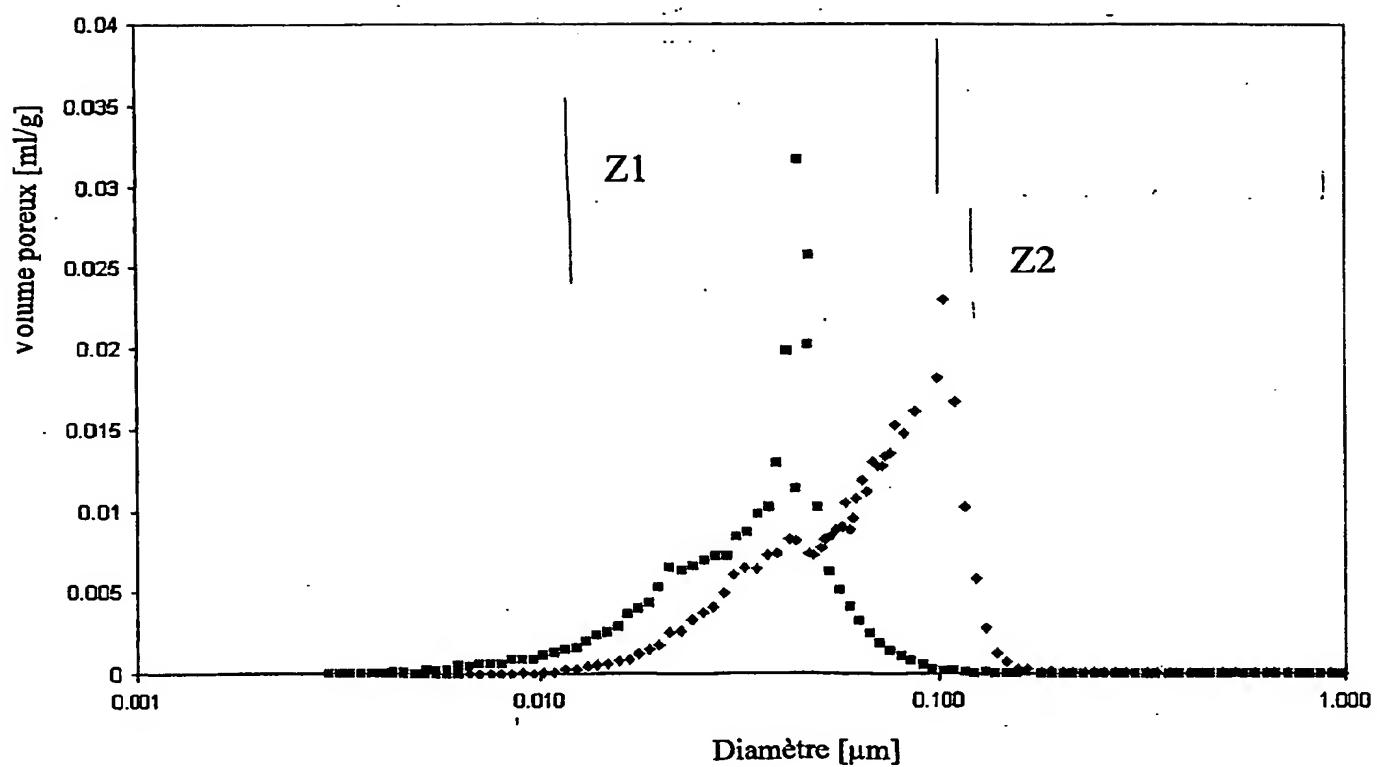


Figure 8

THIS PAGE BLANK (USPTO)

9/9

Figure 9



DT12 Rec'd PCT/PTO 07 JAN 2005

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/ 03/02101A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J37/02 B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 00 67902 A (MILONE CANDIDA ;DSM NV (NL); LEFFERTS LEONARDUS (NL)) 16 November 2000 (2000-11-16) page 5, line 26 -page 6, line 18 page 19, line 32 -page 20, line 16; table 1 page 14, line 17 - line 27</p> <p style="text-align: center;">----</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	 1-23

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 December 2003

Date of mailing of the international search report

16/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gosselin, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
FR 03/02101

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	METHIVIER C ET AL: "Pd/SiC Catalysts - Characterization and Catalytic Activity for the Methane Total Oxidation" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 173, no. 2, 25 January 1998 (1998-01-25), pages 374-382, XP004465420 ISSN: 0021-9517 cited in the application En particulier, les deux structures crystallographiques "Experimental- (a) The supports" the whole document ---	1-23 <i>(D2)</i>
A	US 5 700 753 A (BROUSSARD JERRY A ET AL) 23 December 1997 (1997-12-23) column 1, line 61 -column 3, line 21 examples II,III ---	1-23 <i>(D3)</i>
A	WO 00 29107 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 25 May 2000 (2000-05-25) page 6, line 24 - line 25 page 8, line 11 -page 9, line 13 page 11, line 30 -page 12, line 16 claims 1,7,10-13 ---	1-23 <i>(D4)</i>
A	EP 0 133 108 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 13 February 1985 (1985-02-13) page 3, line 9 - line 14 page 4, line 1 -page 6, line 15 page 9, line 17 - line 31 ---	1-23 <i>(D5)</i>
A	EP 0 623 387 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 9 November 1994 (1994-11-09) page 2, line 38 -page 3, line 40 claims; examples 1,5 ---	1-23 <i>(D6)</i>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US 03/02101

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0067902	A	16-11-2000	WO	0067902 A1		16-11-2000
US 5700753	A	23-12-1997	AT	203187 T		15-08-2001
			AU	713368 B2		02-12-1999
			AU	3072097 A		09-12-1997
			BR	9709033 A		03-08-1999
			CN	1219893 A ,B		16-06-1999
			CZ	9803825 A3		11-08-1999
			DE	69705720 D1		23-08-2001
			DE	69705720 T2		13-06-2002
			DK	906151 T3		24-09-2001
			EP	0906151 A1		07-04-1999
			ES	2159137 T3		16-09-2001
			HU	9904003 A2		28-03-2000
			ID	16953 A		27-11-1997
			JP	2000511105 T		29-08-2000
			KR	2000015963 A		25-03-2000
			NO	985446 A		23-11-1998
			NZ	332917 A		27-03-2000
			PL	330065 A1		26-04-1999
			RU	2182516 C2		20-05-2002
			TR	9802415 T2		22-02-1999
			TW	448074 B		01-08-2001
			WO	9744130 A1		27-11-1997
			ZA	9703748 A		30-10-1998
WO 0029107	A	25-05-2000	US	6472344 B1		29-10-2002
			AU	1732600 A		05-06-2000
			CA	2348874 A1		25-05-2000
			WO	0029107 A1		25-05-2000
			US	2003060362 A1		27-03-2003
EP 0133108	A	13-02-1985	FR	2549389 A1		25-01-1985
			DE	3465890 D1		15-10-1987
			EP	0133108 A1		13-02-1985
			US	4581344 A		08-04-1986
			ZA	8405464 A		27-03-1985
EP 0623387	A	09-11-1994	FR	2704865 A1		10-11-1994
			AT	170424 T		15-09-1998
			DE	69412894 D1		08-10-1998
			DE	69412894 T2		21-01-1999
			EP	0623387 A1		09-11-1994
			JP	7002702 A		06-01-1995

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

FR 03/02101

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01J37/02 B01D53/94

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B01J B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 00 67902 A (MILONE CANDIDA ; DSM NV (NL); LEFFERTS LEONARDUS (NL)) 16 novembre 2000 (2000-11-16) page 5, ligne 26 -page 6, ligne 18 page 19, ligne 32 -page 20, ligne 16; tableau 1 page 14, ligne 17 - ligne 27 -/-	1-23

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 décembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/12/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gosselin, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande de l'International No
PCT/FR 03/02101

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	METHIVIER C ET AL: "Pd/SiC Catalysts - Characterization and Catalytic Activity for the Methane Total Oxidation" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 173, no. 2, 25 janvier 1998 (1998-01-25), pages 374-382, XP004465420 ISSN: 0021-9517 cité dans la demande En particulier, les deux structures crystallographiques "Experimental- (a) The supports" le document en entier ---	1-23
A	US 5 700 753 A (BROUSSARD JERRY A ET AL) 23 décembre 1997 (1997-12-23) colonne 1, ligne 61 -colonne 3, ligne 21 exemples II,III ---	1-23
A	WO 00 29107 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 25 mai 2000 (2000-05-25) page 6, ligne 24 - ligne 25 page 8, ligne 11 -page 9, ligne 13 page 11, ligne 30 -page 12, ligne 16 revendications 1,7,10-13 ---	1-23
A	EP 0 133 108 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 13 février 1985 (1985-02-13) page 3, ligne 9 - ligne 14 page 4, ligne 1 -page 6, ligne 15 page 9, ligne 17 - ligne 31 ---	1-23
A	EP 0 623 387 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 9 novembre 1994 (1994-11-09) page 2, ligne 38 -page 3, ligne 40 revendications; exemples 1,5 ---	1-23

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Mémoires relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

FR FR 03/02101

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0067902	A	16-11-2000	WO 0067902 A1	16-11-2000
US 5700753	A	23-12-1997	AT 203187 T AU 713368 B2 AU 3072097 A BR 9709033 A CN 1219893 A ,B CZ 9803825 A3 DE 69705720 D1 DE 69705720 T2 DK 906151 T3 EP 0906151 A1 ES 2159137 T3 HU 9904003 A2 ID 16953 A JP 2000511105 T KR 2000015963 A NO 985446 A NZ 332917 A PL 330065 A1 RU 2182516 C2 TR 9802415 T2 TW 448074 B WO 9744130 A1 ZA 9703748 A	15-08-2001 02-12-1999 09-12-1997 03-08-1999 16-06-1999 11-08-1999 23-08-2001 13-06-2002 24-09-2001 07-04-1999 16-09-2001 28-03-2000 27-11-1997 29-08-2000 25-03-2000 23-11-1998 27-03-2000 26-04-1999 20-05-2002 22-02-1999 01-08-2001 27-11-1997 30-10-1998
WO 0029107	A	25-05-2000	US 6472344 B1 AU 1732600 A CA 2348874 A1 WO 0029107 A1 US 2003060362 A1	29-10-2002 05-06-2000 25-05-2000 25-05-2000 27-03-2003
EP 0133108	A	13-02-1985	FR 2549389 A1 DE 3465890 D1 EP 0133108 A1 US 4581344 A ZA 8405464 A	25-01-1985 15-10-1987 13-02-1985 08-04-1986 27-03-1985
EP 0623387	A	09-11-1994	FR 2704865 A1 AT 170424 T DE 69412894 D1 DE 69412894 T2 EP 0623387 A1 JP 7002702 A	10-11-1994 15-09-1998 08-10-1998 21-01-1999 09-11-1994 06-01-1995

THIS PAGE BLANK (USPTO)